

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
VON DER BEHÖRDE DES PATENTAMTS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>29301/W0/1</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/07267</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag Monat Jahr) <b>01/10/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag Monat Jahr) <b>02/10/1998</b>
Anmelder <b>DAIMLERCHRYSLER AG et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C10G25/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff - Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole :

IPK 7 C10G F02M F02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 52 681 C (DORNIER GMBH) 2. April 1998 (1998-04-02) das ganze Dokument	1-12
Y	US 5 360 536 A (NEMETH LASZLO T ET AL) 1. November 1994 (1994-11-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-12
A	US 4 419 273 A (SANTILLI DONALD S ET AL) 6. Dezember 1983 (1983-12-06) das ganze Dokument	1-12
P, A	DE 198 17 758 A (SNAM PROGETTI) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) das ganze Dokument	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Februar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Michiels, P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

CT/EP 99/07267

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19652681	C	02-04-1998	EP 0848975 A	24-06-1998
US 5360536	A	01-11-1994	NONE	
US 4419273	A	06-12-1983	BE 894912 A	01-03-1983
			CA 1181388 A	22-01-1985
			DE 3229897 A	11-05-1983
			GB 2108948 A, B	25-05-1983
			JP 5015500 B	01-03-1993
			JP 58081438 A	16-05-1983
			NL 8203878 A	01-06-1983
DE 19817758	A	29-10-1998	IT MI970936 A	22-10-1998
			IT MI980203 A	04-08-1999
			CA 2232029 A	22-10-1998



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 26 May 2000 (26.05.00)	
<b>International application No.</b> PCT/EP99/07267	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 29301/WO/1
<b>International filing date</b> (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)
<b>Applicant</b> HOLDER, Eberhard et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 30 March 2000 (30.03.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:  
 \_\_\_\_\_

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
 34, chemin des Colombettes  
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Olivia RANAIVOJAONA

Telephone No.: (41-22) 338.83.38





## PATENT COOPERATION TREATY

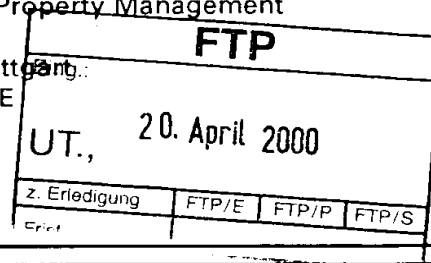
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

DAHMEN, Toni  
DaimlerChrysler AG  
Intellectual Property Management  
FTP-C 106  
D-70546 Stuttgart  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 13 April 2000 (13.04.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 29301/WO/1			
International application No. PCT/EP99/07267	International filing date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)	Priority date (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)	
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
AU,CN,JP,KP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AL,AM,AP,AT,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CU,CZ,DE,DK,EA,EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,  
HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,OA,PL,PT,  
RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on  
13 April 2000 (13.04.00) under No. WO 00/20531

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C10G 25/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20531</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 13. April 2000 (13.04.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/07267 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 1. Oktober 1999 (01.10.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 45 397.3      2. Oktober 1998 (02.10.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse 225, D-70567 Stuttgart (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HOLDER, Eberhard [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 12, D-72127 Kusterdingen (DE). KEMMLER, Roland [DE/DE]; Kächeleweg 7, D-70619 Stuttgart (DE). MATT, Martin [DE/DE]; Im Zillhardt 14, D-76646 Bruchsal (DE). PFEFFER, Viktor [DE/DE]; Lenzhalde 62, D-73760 Ostfildern (DE). PLOG, Carsten [DE/DE]; Döllenstrasse 13, D-88677 Markdorf (DE). STENGEL, Thomas [DE/DE]; Müllerstrasse 25, D-88045 Friedrichshafen (DE). STETTER, Ralph [DE/DE]; Am Hohenstein 4, D-73630 Remshalden (DE). THIE-MANN, Karl-Heinz [DE/DE]; Eichendorffweg 1, D-71404 Korb (DE).		<b>(74) Anwälte:</b> DAHMEN, Toni usw.; DaimlerChrysler AG, Intellectual Property Management, ITP-C 106, D-70546 Stuttgart (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR DESULPHURIZING ENGINE FUEL ON BOARD A MOTOR VEHICLE  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR ENTSCHEFELUNG EINES MOTORISCHEN KRAFTSTOFFS AN BORD EINES KRAFTFAHRZEUGS  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for desulphurizing engine fuel on board a motor vehicle by separating the constituents of said engine fuel containing sulfur using selective liquid-phase adsorption with the aid of an adsorbing material.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffes an Bord eines Kraftfahrzeugs durch Abtrennung der schwefelhaltigen Komponenten des motorischen Kraftstoffes mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption an einem Adsorptionsmaterial.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5    **Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs**

10    Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs.

15    Die Entschwefelung von motorischem Kraftstoff erfolgt üblicherweise mit großchemischen Verfahren in Raffinerien bei der Herstellung des Kraftstoffs. Bekannte Verfahren hierzu sind Extraktion, Adsorption (z.B. **US 5,360,536**), Destillation oder mikrobiologische Prozesse. Die handelsüblichen Motorkraftstoffe in Europa weisen derzeit einen Restschwefelgehalt von ca. 200 ppm auf. Dieser ist im Hinblick auf die Schwefelverträglichkeit moderner Abgasnachbehandlungssysteme, die Adsorber und Katalysatoren enthalten, problematisch. Es sind deshalb Restschwefelgehalte von kleiner 10 ppm anzustreben.

20    Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abtrennung schwefelhaltiger Komponenten aus einem motorischen Kraftstoff zu schaffen, daß zur Anwendung in mobilen Systemen geeignet ist. Insbesondere sollte zu seiner Durchführung nur ein geringes Bauvolumen und ein geringes Gewicht benötigt werden.

25    Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

30    Erfindungsgemäß erfolgt die Entschwefelung des Kraftstoffs an Bord des Kraftfahrzeugs durch selektive Abtrennung der schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten mittels Flüssigphasen-Adsorption. Dabei wird ein Adsorptionsmaterial eingesetzt, daß selektiv im wesentlichen nur die schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten adsorbiert.

Als Adsorptionsmittel werden insbesondere Festkörper mit hoher Oberfläche (insbesondere im Bereich von 10 bis 1600 m<sup>2</sup>/g) eingesetzt, vor allem solche Substanzen, die Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form enthalten. Beispiele hierfür sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe, Hydrotalcite oder Mischoxide. Ebenfalls eingesetzt werden können Dotierungen der genannten Substanzen mit einem Metall, wie z.B. einem Alkalimetall, einem Erdalkalimetall, einem Seltenerdmetall, oder Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, V oder Zn. Auch biogene Materialien wie z.B. Enzyme können eingesetzt werden. Darüber hinaus ist die Umwandlung des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels in andere Schwefelverbindungen durch Mikroorganismen, die mit dem Kraftstoff in Kontakt gebracht werden, möglich.

Das Adsorptionsmaterial weist eine zeitlich begrenzte Trennleistung auf und muß nach einiger Zeit im Rahmen der Wartungsintervalle des Fahrzeugs ausgetauscht werden. In einer alternativen Ausführung kann das Adsorptionsmaterial aber auch an Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert werden, insbesondere durch thermische Behandlung. Die Regeneration kann vorteilhaft durch Thermostatisierung mittels des im Fahrzeug vorhandenen Kühlmittelkreislaufs (ca. 80°C) oder Motorölkreislaufs (>100°C) erfolgen.

In einer vorteilhaften Ausführung können Adsorptionsvorrichtung und Kraftstofffilter in einer baulichen Einheit integriert werden. Dabei können Adsorptionsmaterial und das Material für die Kraftstofffilterung zum Beispiel unmittelbar neben- oder aufeinander angeordnet oder geschichtet werden.

Durch Einsatz des gewonnenen schwefelarmen Kraftstoffs kann die Lebensdauer von modernen Abgasnachbehandlungssystemen wesentlich verlängert werden.

Der schwefelarme Kraftstoff eignet sich dabei insbesondere zur Zugabe im Magerbetrieb eines Ottomotors.

Bei einem Dieselmotor kann durch Zugabe von schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff die Partikelemission im Abgas gemindert werden.

Neben der Anwendung als motorischer Kraftstoff kann der schwefelarme Kraftstoff auch als Reduktionsmittel für Entstickungskatalysatoren in magerem Abgas eingesetzt werden.

5 Eine weitere Anwendung des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen schwefelarmen Kraftstoffs ist der Einsatz bei der Desulfatisierung eines Katalysators in einem Abgasnachbehandlungssystem eines Motors. Im Abgasnachbehandlungssystem sammelt sich auf der Oberfläche des Katalysators von Zeit zu Zeit Schwefel an, der durch Regeneration (Desorption) entfernt wird. Dies kann nur bei schwefel-

10 armem Abgas erfolgen.

Der apparative Aufwand zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gering. Folglich können auch Bauvolumen und Gewicht klein gehalten werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich deshalb für den Einsatz in allen mobilen

15 Systemen wie Personen- oder Nutzfahrzeuge oder in schienenengebundenen Fahrzeugen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die schwefelarme Kraftstofffraktion sofort beim Starten des Motors an Bord zur Verfügung steht. Auf einen zusätzlichen Vorratstank für schwefelarmem Kraftstoff speziell

20 für die Kaltstartphase kann deshalb verzichtet werden.

Der gewonnene schwefelarme Kraftstoff kann entweder direkt genutzt oder in einem Vorratsbehälter gespeichert werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ist für alle motorischen Kraftstoffe, insbesondere Otto- oder Dieselmotorkraftstoffe, Kerosin oder Methanol einsetzbar.

Die Erfindung wird anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

30 Fig. 1 ein erster Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;  
Fig. 2 ein zweiter Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 3 eine Adsorptionsvorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Fig. 4 ein Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorbereigenschaften und Adsorberkapazität:

5 Fig. 5 die Auswirkung des Kraftstoffschwefelgehalts auf die  $\text{NO}_x$ -Konversion eines Abgasnachbehandlungssystems.

Die Adsorptionsvorrichtung kann nach der Kraftstoffpumpe in Reihenschaltung (Fig. 1) oder als Bypass zur normalen Kraftstoffversorgung (Fig. 2) geschaltet sein.

10 Eine Anordnung mit Reihenschaltung von Kraftstoffpumpe und Adsorptionsvorrichtung zeigt Fig. 1. Der Kraftstoff wird mittels elektrischer Kraftstoffpumpe KP aus dem Kraftstofftank KT entnommen, durchläuft anschließend die erfindungsgemäße Adsorptionsvorrichtung AD, bevor er über die Einspritzdüse ED dem Motor zugeführt wird. Das Ansaugrohr des Motors ist mit AR bezeichnet. Bei der hier dargestellten  
15 Reihenschaltung wird sämtlicher, dem Motor zugeführter Kraftstoff entschwefelt.

Bei der Bypassschaltung, kann über ein Ventil V zwischen dem normalen Zweig ohne Adsorptionsvorrichtung und dem Zweig mit Adsorptionsvorrichtung umgeschaltet  
20 werden. Dadurch ist es möglich, die Entschwefelung nur in bestimmten Betriebsphasen des Motors einzusetzen. So kann die Entschwefelung zum Beispiel gezielt nur im Magerbetrieb des Motors und bei der Desulfatisierung des im Abgasnachbehandlungssystem enthaltenen Adsorberkatalysators eingeschaltet werden. Durch die dargestellte Bypassschaltung kann die Laufleistung der Adsorptionsvorrichtung erhöht  
25 oder diese kleiner ausgelegt werden.

Die Fig. 3 zeigt in schematischer Darstellung eine Adsorptionseinrichtung in der Form einer Trennsäule, deren Inneres von dem Adsorptionsmaterial erfüllt ist. Das zu trennende schwefelhaltige Kraftstoffgemisch wird unverdünnt in den Eingang der  
30 Trennsäule und an das Adsorptionsmaterial gegeben. An dem Adsorptionsmaterial werden die schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten selektiv adsorbiert. Die nicht adsorbierten, schwweifreien, (im allgemeinen leichtsiedenden) Kraftstoffkomponenten verlassen als Eluat die Trennsäule am gegenüberliegenden Ende. Die Trenn-



säule ist von einem Ringkanal umgeben, der von einem Wärmeträger zur Temperierung der Trennsäule durchflossen wird.

In Fig. 4 ist der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Adsorbereigenschaften und der Adsorberkapazität dargestellt. Der Kraftstoff wird einem Vorratsgefäß entnommen und über eine HPLC-Pumpe (max. Durchsatz 10 ml/min) durch die thermostatisierte Adsorptionssäule gefördert. Für eine quantitative Analyse kann das Eluat offline mittels Gaschromatograph und Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht werden.

In Fig. 5 ist die Auswirkung des Kraftstoffschwefelgehalts auf die  $\text{NO}_x$ -Konversion eines Abgashachbehandlungssystems dargestellt. Auf der Abszisse ist die Betriebsdauer (in Stunden) aufgetragen, auf der Ordinate die  $\text{NO}_x$ -Konversion (in %). Es wurden zwei Meßreihen für die Schwefelgehalte 31 ppm und 130 ppm mit demselben Katalysatortyp aufgenommen. Die Versuche wurden mit einem direkteinspritzenden Ottomotor im Magermixbetrieb (30 Sekunden Magerbetrieb mit  $\lambda = 1,5$  und 2 Sekunden Fettbetrieb mit  $\lambda = 0,75$ ) durchgeführt. Wie aus dem Vergleich der Meßreihen zu erkennen ist, sinkt die Lebensdauer des Katalysators bei erhöhtem Schwefelgehalt drastisch.

5 **Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffes an Bord eines Kraftfahrzeugs durch Abtrennung der schwefelhaltigen Komponenten des motorischen Kraftstoffs mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption an einem Adsorptionsmaterial.  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial eine innere Oberfläche von 10 bis 1600 m<sup>2</sup>/g aufweist.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form enthält, wie z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe, Hydrotalcite, Mischoxide oder Dotierungen der genannten Substanzen mit einem Metall, wie z.B. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetall, Ag, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, V, Zn.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial ein biogenes Material, wie z.B. ein Enzym, ist oder Mikroorganismen enthält.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Otto- oder Dieselmotorkraftstoff oder Kerosin oder Methanol ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff direkt genutzt wird oder in einem  
30 Vorratsbehälter aufgefangen wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff als Reduktionsmittel für Entstickungskatalysatoren im mageren Abgas eingesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial in Reihenschaltung oder in Bypasschaltung zur Kraftstoffpumpe angeordnet ist.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Bypasschaltung gewonnene schwefelarme Kraftstoff im Magerbetrieb des Motors oder bei der Desulfatisierung des Abgasnachbehandlungssystems des Motors eingesetzt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial zusammen mit dem Material für die Kraftstofffilterung in einer baulichen Einheit integriert ist.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Adsorptionsmaterial an Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert wird oder ausgetauscht wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmequelle für die Regenerierung des Adsorptionsmaterials das Motoröl oder das Motorkühlmittel des Kraftfahrzeugs eingesetzt wird.



1/5

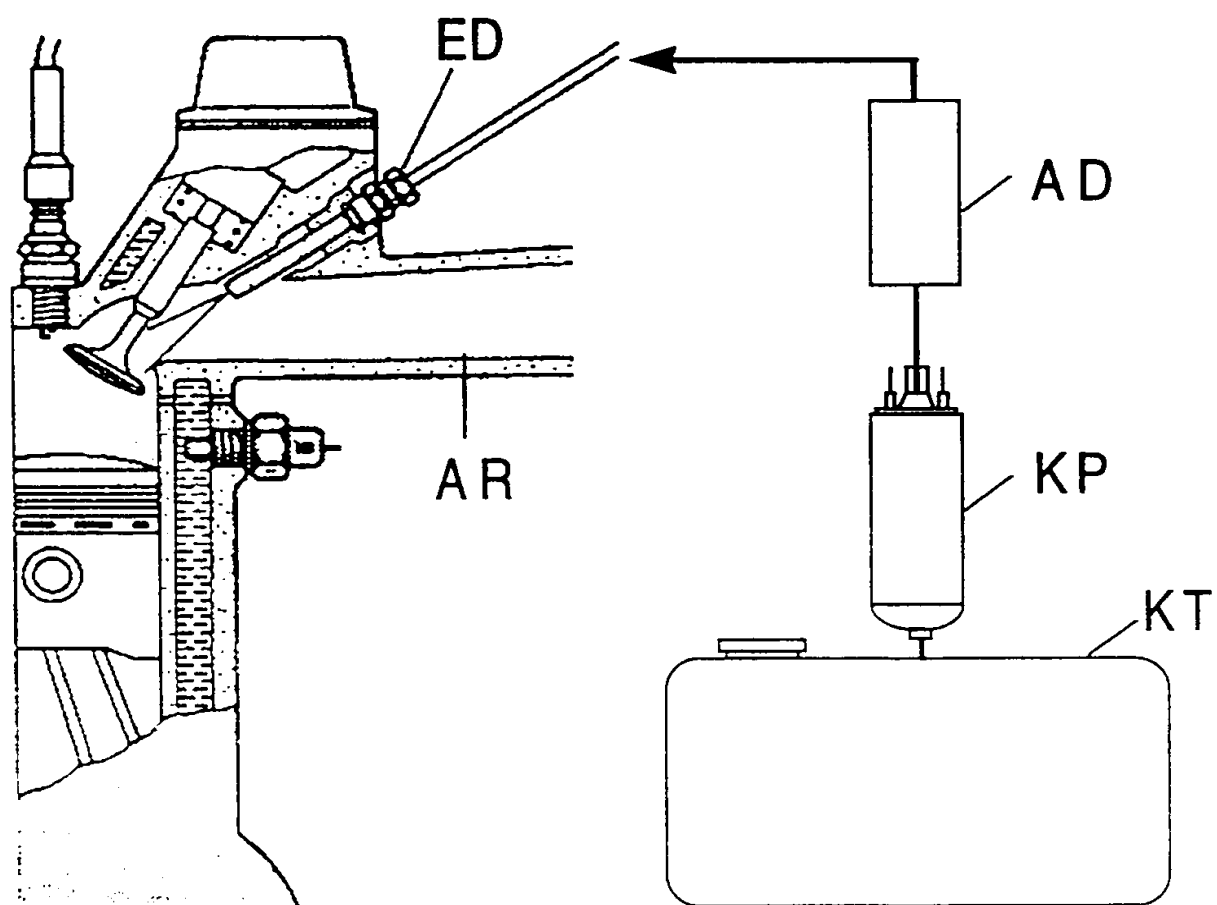


Fig. 1



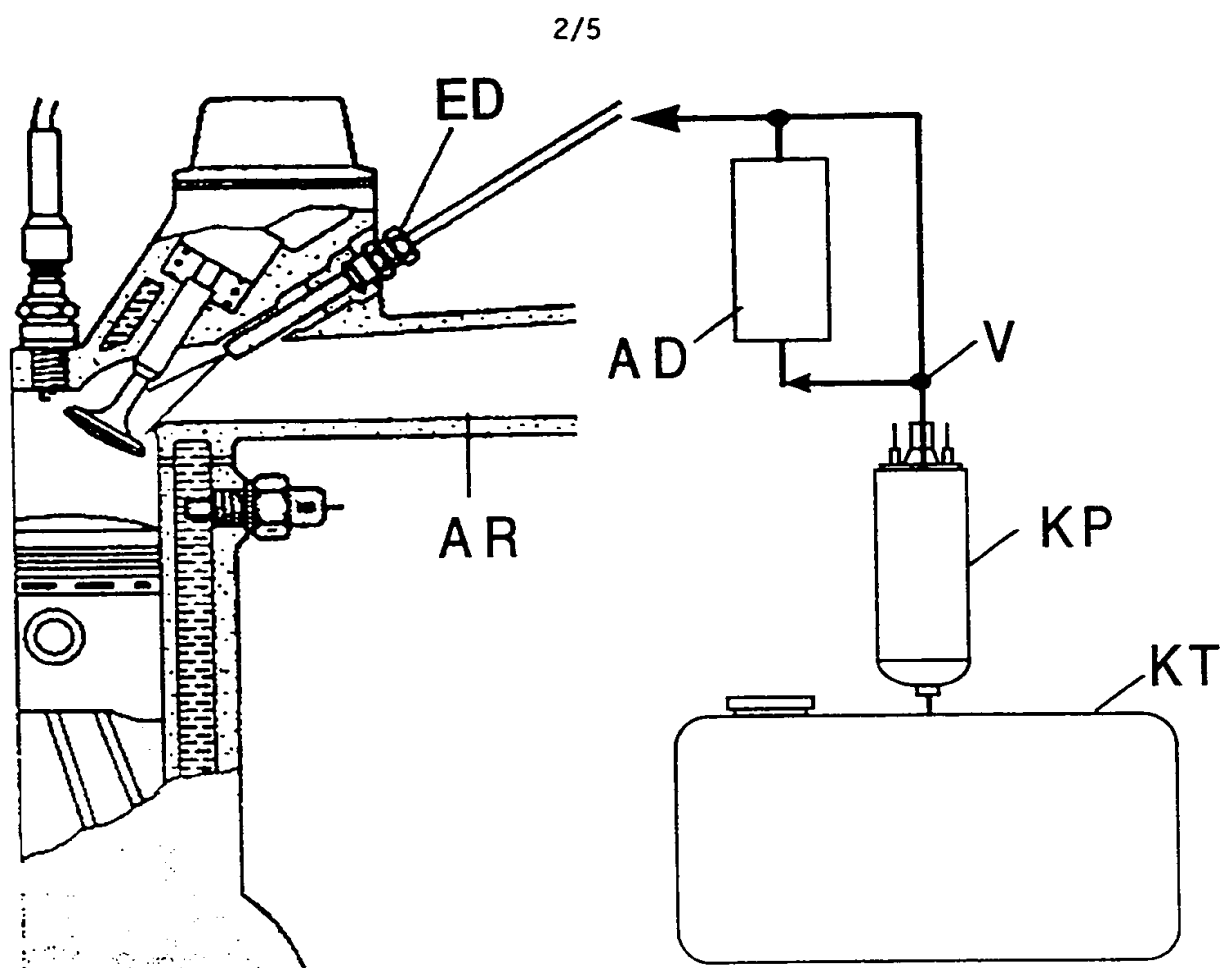


Fig. 2





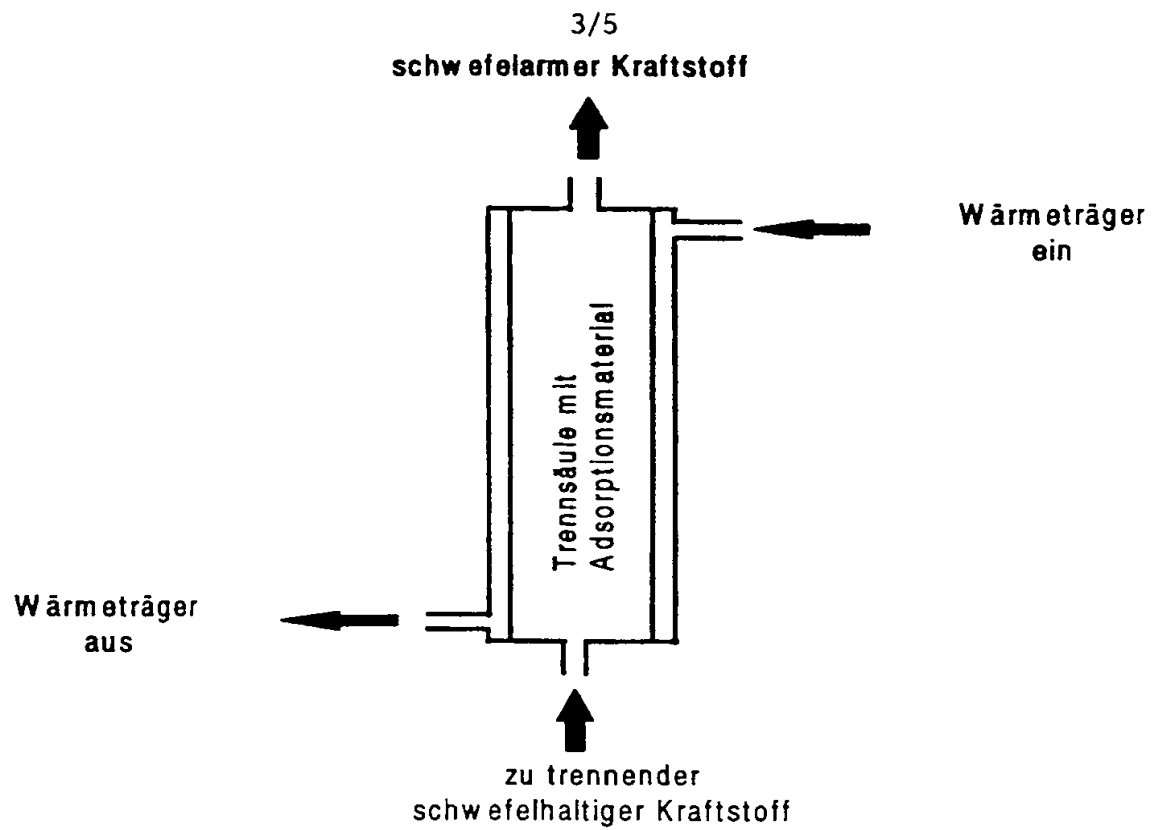


Fig. 3



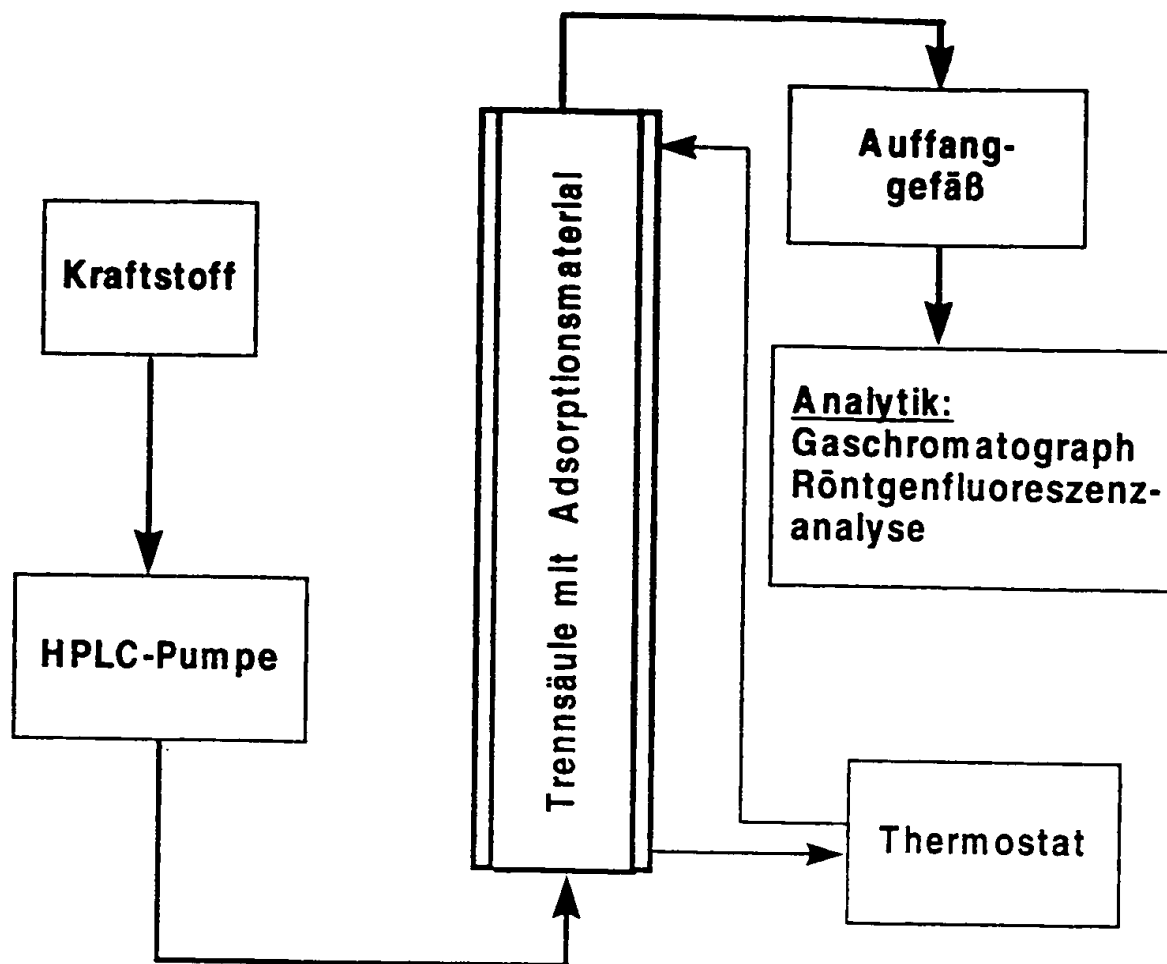


Fig. 4



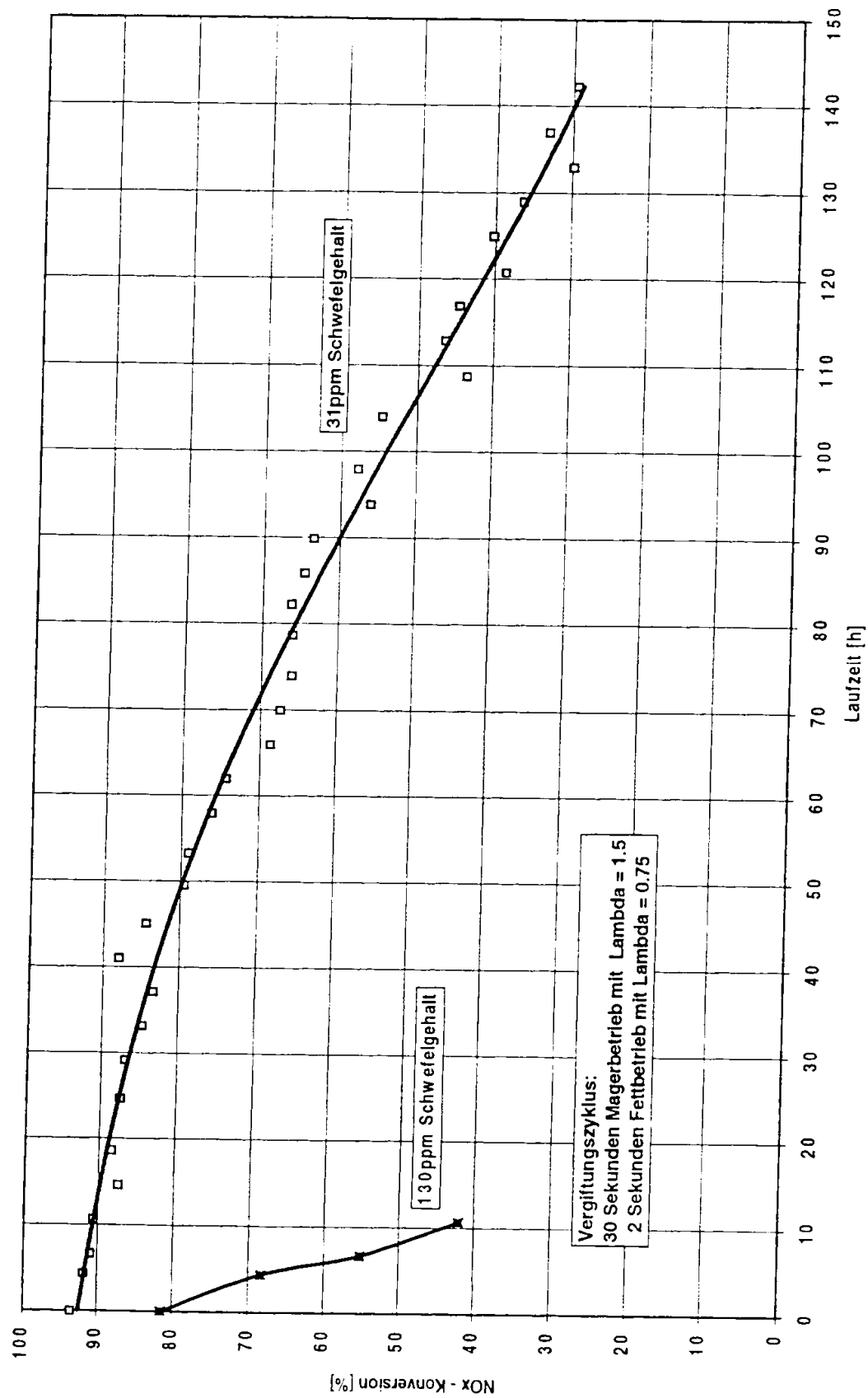


Fig. 5



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 99/07267

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C10G25/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C10G F02M F02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	DE 196 52 681 C (DORNIER GMBH) 2 April 1998 (1998-04-02) the whole document ---	1-12
Y	US 5 360 536 A (NEMETH LASZLO T ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) cited in the application the whole document ---	1-12
A	US 4 419 273 A (SANTILLI DONALD S ET AL) 6 December 1983 (1983-12-06) the whole document ---	1-12
P,A	DE 198 17 758 A (SNAM PROGETTI) 29 October 1998 (1998-10-29) the whole document -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

**" Special categories of cited documents**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2000

Date of making of the international search report

16/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07267

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19652681	C	02-04-1998	EP 0848975 A	24-06-1998
US 5360536	A	01-11-1994	NONE	
US 4419273	A	06-12-1983	BE 894912 A	01-03-1983
			CA 1181388 A	22-01-1985
			DE 3229897 A	11-05-1983
			GB 2108948 A.B	25-05-1983
			JP 5015500 B	01-03-1993
			JP 58081438 A	16-05-1983
			NL 8203878 A	01-06-1983
DE 19817758	A	29-10-1998	IT MI970936 A	22-10-1998
			IT MI980203 A	04-08-1999
			CA 2232029 A	22-10-1998



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 29301/WO/1	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/07267	International filing date (day/month/year) 01 October 1999 (01.10.99)	Priority date (day/month/year) 02 October 1998 (02.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C10G 25/00		
Applicant DAIMLERCHRYSLER AG		

RECEIVED  
SEP 14 2001  
TCC 1700

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 30 March 2000 (30.03.00)	Date of completion of this report 01 September 2000 (01.09.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/07267

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 3-5, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages 1,2,2a, filed with the letter of 28 July 2000 (28.07.2000),  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-12, filed with the letter of 28 July 2000 (28.07.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/5-5/5, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

See separate sheet



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/07267

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments )*:

### CONTINUATION OF BOX I.3

1. The feature of the subject matter of Claim 3 that the adsorbing material **contains an Ag-doped** oxide of Al, Mg, Si... and **additionally a biogenic material** was not originally disclosed.

The original documents disclosed the biogenic material as an alternative to the metal-doped adsorbing materials.

Claim 3 therefore does not meet the requirements of EPC Article 19(2).



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/07267

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

2. This report makes reference to the following documents:

D1: DE-C- 196 52 681

D2: US-A-5 360 536.

3. D1 describes a method for treating fuels on board a motor vehicle in which individual components are separated from the fuel by being selectively adsorbed by a solid adsorbing material.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , zeolithe or activated carbon are mentioned as adsorbing materials.

D2 describes the desulphurisation of engine fuels by liquid phase adsorption, mixed oxides of the elements Mg/Al or Mg/Al/Ni being used as adsorbing materials.

4. Document D1 is considered the prior art closest to the subject matter of the application.

The subject matter of Claim 1 of the present application differs from the method known from D1 in that the adsorbing material **is doped with silver**.





5. In comparison with the method known from D1, the claimed invention is supposed to solve the problem of improving sulphur selectivity, that is of selectively removing sulphur fractions from fuel.

According to the applicant, the silver-doped adsorbing materials have superior sulphur selectivity in comparison with known adsorbing materials.

The proposed solution cannot be derived from the searched prior art because no silver-containing adsorbing materials are disclosed therein.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCD 06 SEP 2000

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 29301/WO/1	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/07267	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01/10/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C10G25/00		
Anmelder DAIMLERCHRYSLER AG et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  30/03/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  01.09.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Hoefler, R  Tel. Nr. +49 89 2399 8401 



**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

3-5 ursprüngliche Fassung

1.2.2a eingegangen am 03/08/2000 mit Schreiben vom 28/07/2000

**Patentansprüche, Nr.:**

1-12 eingegangen am 03/08/2000 mit Schreiben vom 28/07/2000

**Zeichnungen, Blätter:**

1/5-5/5 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

**siehe Beiblatt**

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:



**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-12
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**





Zu Punkt I

**Grundlage des Berichts**

- 1.) Das Merkmal des Gegenstandes des Anspruchs 3, ein Adsorptionsmittel welches ein **Ag-dotiertes** Oxid von Al, Mg, Si ... und **zusätzlich ein biogenes Material enthält**, ist ursprünglich nicht offenbart.

In den ursprünglichen Unterlagen ist das biogene Material als Alternative zu dem Metall-dotierten Adsorptionsmitteln offenbart.

Der Anspruch 3 erfüllt daher nicht die das Erfordernis der Art. 19(2) EPÜ.

Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- 2.) Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: DE-C 196 52 681

D2: US-A 5 360 536

- 3.) D1 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung von Kraftstoffen an Bord eines Kraftfahrzeugs, wobei einzelne Komponenten aus dem Kraftstoff durch selektive Adsorption an einem festen Adsorptionsmittel abgetrennt werden. Als Adsorptionsmaterialien werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolith oder Aktivkohle genannt.

D2 beschreibt die Entschwefelung von Motorkraftstoffen durch Flüssigphasen-Adsorption, wobei als Adsorptionsmittel Mischoxide der Elemente Mg/Al oder Mg/Al/Ni eingesetzt werden.



- 4.) Das Dokument D1 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der Anmeldung angesehen.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich von dem aus D1 bekannten Verfahren dadurch, daß das Adsorptionsmittel **mit Silber dotiert ist**.

- 5.) Die beanspruchte Erfindung soll gegenüber dem aus D1 bekannten Verfahren die Aufgabe lösen, daß es eine verbesserte Schwefel-Selektivität aufweist, also gezielt die Schwefelanteile aus dem Kraftstoff entfernt werden.

Nach Angabe des Anmelders sind die silberdotierten Adsorptionsmittel den bekannten Adsorptionmitteln hinsichtlich ihrer Schwefel-Selektivität überlegen.

Aus dem bekannt gewordenen Stand der Technik kann die vorgeschlagene Lösung nicht abgeleitet werden, da silberhaltige Adsorptionsmittel darin gar nicht offenbart sind.



DaimlerChrysler AG  
Stuttgart

**Patentansprüche:**

- 5
1. Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffes an Bord eines Kraftfahrzeugs durch Abtrennung der schwefelhaltigen Komponenten des motorischen Kraftstoffs mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption an einem Adsorptionsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form enthält, und mit Ag dotiert ist.
  - 10
  2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial eine innere Oberfläche von 10 bis 1600 m<sup>2</sup>/g aufweist.
  - 15
  3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zeolithe, Hydrotalcite, Mischoxide enthält, und mit Ag dotiert ist.
  4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial ein biogenes Material, wie z.B. ein Enzym, ist oder Mikroorganismen enthält.
  - 20
  5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kraftstoff ein Otto- oder Diesekraftstoff oder Kerosin oder Methanol ist.
  - 25
  6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff direkt genutzt wird oder in einem Vorratsbehälter aufgefangen wird.
  - 30
  7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der gewonnene schwefelarme Kraftstoff als Reduktionsmittel für Entstickungskatalysatoren im mageren Abgas eingesetzt wird.



8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial in Reihenschaltung oder in Bypasschaltung zur Kraftstoffpumpe angeordnet ist.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der bei der Bypasschaltung gewonnene schwefelarme Kraftstoff im Magerbetrieb des Motors oder bei der Desulfatisierung des Abgasnachbehandlungssystems des Motors eingesetzt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorptionsmaterial zusammen mit dem Material für die Kraftstofffilterung in einer baulichen Einheit integriert ist.
- 15 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Adsorptionsmaterial an Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert wird oder ausgetauscht wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmequelle für die Regenerierung des Adsorptionsmaterials das Motoröl oder das Motorkühlmittel des Kraftfahrzeugs eingesetzt wird.





DaimlerChrysler AG

Stuttgart

5    **Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs**

10    Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entschwefelung eines motorischen Kraftstoffs an Bord eines Kraftfahrzeugs.

15    Die Entschwefelung von motorischem Kraftstoff erfolgt üblicherweise mit großchemischen Verfahren in Raffinerien bei der Herstellung des Kraftstoffs. Bekannte Verfahren hierzu sind Extraktion, Adsorption (z.B. **US 5,360,536**), Destillation oder mikrobiologische Prozesse. Die handelsüblichen Motorkraftstoffe in Europa weisen derzeit einen Restschwefelgehalt von ca. 200 ppm auf. Dieser ist im Hinblick auf die Schwefelverträglichkeit moderner Abgasnachbehandlungssysteme, die Adsorber und Katalysatoren enthalten, problematisch. Es sind deshalb Restschwefelgehalte von kleiner 10 ppm anzustreben.

20    In der DE 196 52 681 C1 wird ein Verfahren zur Abtrennung einzelner Komponenten aus motorischen Kraftstoff mittels selektiver Flüssigphasen-Adsorption beschrieben. Als Adsorptionsmaterialien werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Aktivkohle oder ein Zeolith eingesetzt.

25    Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Abtrennung schwefelhaltiger Komponenten aus einem motorischen Kraftstoff zu schaffen, das zur Anwendung in mobilen Systemen geeignet ist. Insbesondere sollte zu seiner Durchführung nur ein geringes Bauvolumen und ein geringes Gewicht benötigt werden.

30    Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Ansprüche.



Erfindungsgemäß erfolgt die Entschwefelung des Kraftstoffs an Bord des Kraftfahrzeugs durch selektive Abtrennung der schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten mittels Flüssigphasen-Adsorption. Dabei wird ein Adsorptionsmaterial eingesetzt, das selektiv im wesentlichen nur die schwefelhaltigen Kraftstoffkomponenten adsorbiert.

5 Als Adsorptionsmaterial wird Al, Mg, Si oder Ti in oxidischer Form eingesetzt, welches mit Ag dotiert ist.

Beispiele für das Adsorptionsmaterial sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Zeolithe, Hydrocalcite oder Mischoxide, wobei diese Materialien mit Ag dotiert sind.

10

Das Adsorptionsmaterial weist insbesondere eine innere Oberfläche im Bereich von 10 bis  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

15 Auch biogene Materialien wie z.B. Enzyme können eingesetzt werden. Darüber hinaus ist die Umwandlung des im Kraftstoff enthaltenen Schwefels in andere Schwefelverbindungen durch Mikroorganismen, die mit dem Kraftstoff in Kontakt gebracht werden, möglich.

20 Das Adsorptionsmaterial weist eine zeitlich begrenzte Trennleistung auf und muß nach einiger Zeit im Rahmen der Wartungsintervalle des Fahrzeugs ausgetauscht werden. In einer alternativen Ausführung kann das Adsorptionsmaterial aber auch an Bord des Kraftfahrzeugs regeneriert werden, insbesondere durch thermische Behandlung. Die Regeneration kann vorteilhaft durch Thermostatisierung mittels des im Fahrzeug vorhandenen Kühlmittelkreislaufs (ca.  $80^\circ\text{C}$ ) oder Motorölkreislaufs  
25 ( $>100^\circ\text{C}$ ) erfolgen.

In einer vorteilhaften Ausführung können Adsorptionsvorrichtung und Kraftstofffilter in einer baulichen Einheit integriert werden. Dabei können Adsorptionsmaterial und das Material für die Kraftstofffilterung zum Beispiel unmittelbar neben- oder aufeinander  
30 angeordnet oder geschichtet werden.



Durch Einsatz des gewonnenen schwefelarmen Kraftstoffs kann die Lebensdauer von modernen Abgasnachbehandlungssystemen wesentlich verlängert werden.

- 5 Der schwefelarme Kraftstoff eignet sich dabei insbesondere zur Zugabe im Magerbetrieb eines Ottomotors.

Bei einem Dieselmotor kann durch Zugabe von schwefelarmen Dieselmotorkraftstoff die Partikelemission im Abgas gemindert werden.

10

